



Agilent 6470 トリプル四重極型 LC/MS を用いた 水道水中のフェノール類の分析



Key Words: 水道水、フェノール類、LC/MS/MS

1. はじめに

フェノール類の標準検査法は「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成 15 年厚生労働省告示第 261 号）の中の別表第 29「固相抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフィー-質量分析法」として定められています。この検査法に厚生労働省告示第 56 号として「固相抽出-液体クロマトグラフィー-質量分析法」が追加され、平成 27 年 4 月 1 日から適用となりました。誘導体化が必要なガスクロマトグラフィー-質量分析法に比べて「固相抽出-液体クロマトグラフィー-質量分析法」は誘導体化が不要であり、また、充填剤から水分を除去するために必要な窒素パージ時間が短いため、前処理に要する時間が短縮できます。なお、基準値はフェノール換算で 0.005 mg/L 以下となっています。

2. 装置及び測定条件

主な分析条件を Table 1 に示しました。移動相はメタノール及び超純水を用いるグラジエント分析です。MS はイオン源に APCI を使い、Negative モードで測定します。測定モードは SIM あるいは MRM を用いることができますが、ここでは微量高感度分析に適した MRM の結果について報告します。前処理は GL サイエンス社製 全自動固相抽出装置 AQUA Trace ASPE899 を用いて行いました。濃縮倍率は 50 倍で、

<要旨>

平成 27 年 4 月から適用となったフェノール類の公定法に従って水道水中のフェノール類(6 成分)の分析を Agilent 6470 トリプル四重極 LC/MS を用いて行いました。水道水への添加回収率は検査水濃度 0.08 ng/ml 及び 0.4 ng/ml で評価を行いました。それぞれ基準値の 1/10 の 1/6、基準値の 1/2 の 1/6 に相当します。添加回収率は両濃度とも良好でした。また、添加回収率の再現性も良好でした。

前処理法の 1)-5)までを全自動固相抽出装置で行い、10ml への定容は目盛り付き試験管を用いました。

<前処理法>

1. 固相カラム (InertSep PLS-3) にメタノール 5ml、超純水 5ml を順次通水
2. 検水 500ml (pH2.0) を 10ml/min で固相カラムに通水
3. 超純水 5ml を固相カラムに通水
4. 窒素ガスを固相カラムに通気 10 分
5. メタノール 2ml で溶出
6. 溶出液に超純水を加えて 10ml 定容し分析サンプルとする

Table 1 分析条件

Liquid Chromatography

Instrument: Agilent 1260 Infinity HPLC system
Column: GL Sciences, InertSustain C18 HP 2.1x100mm 3 µm PN 5020-14414
Mobile Phase A : Water/Methanol (9/1)
Mobile Phase B : Methanol
Gradient : B(%) 5-90-90, Time 0-8-10min
Flow Rate: 0.4mL/min, Column Temp.: 40 °C, Injection Vol.: 50 µL

Mass Spectrometry

Instrument: Agilent 6470 Triple Quad LCMS System
Ionization: Agilent APCI
Polarity : Negative
Drying Gas: N₂ (300 °C at 4 L/min)
Vaporizer: 300 °C
Nebulizer Gas: N₂ (60 psi)
Corona Current : 10 µA
MRM:

フェノール	略号	MRM			
		Fragmentor (V)	プリカーサイトオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	Collision (eV)
フェノール	Phenol	50	93	65	25
2-クロロフェノール	2-CP	100	127	35	20
4-クロロフェノール	4-CP	100	127	35	20
2,4-ジクロロフェノール	2,4-DCP	100	161	35	25
2,6-ジクロロフェノール	2,6-DCP	100	161	35	25
2,4,6-トリクロロフェノール	2,4,6-TCP	100	195	35	25



3. 結果および考察

Fig.1 に標準品の MRM クロマトグラム、Fig.2 に検量線をそれぞれ示しました。

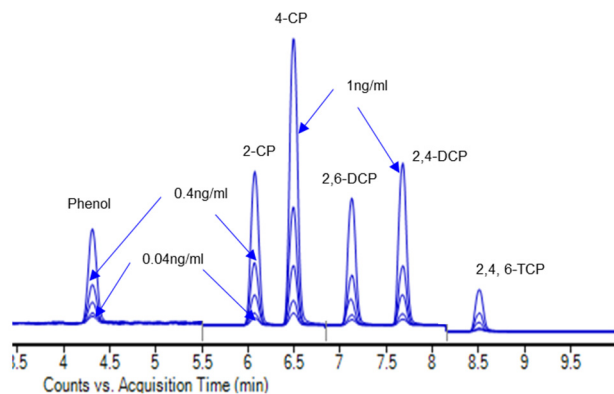


Fig.1 フェノール標準溶液のMRM クロマトグラム

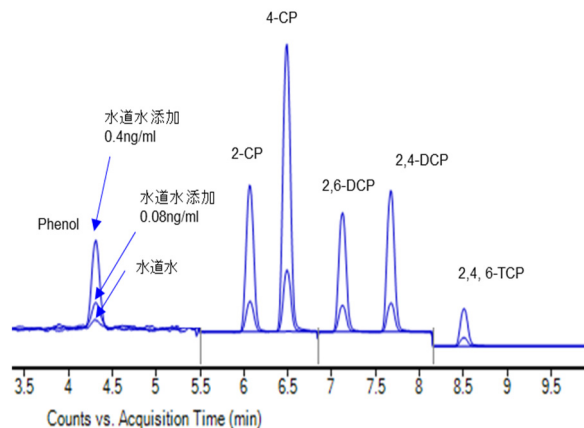


Fig.3 水道水のMRM クロマトグラム

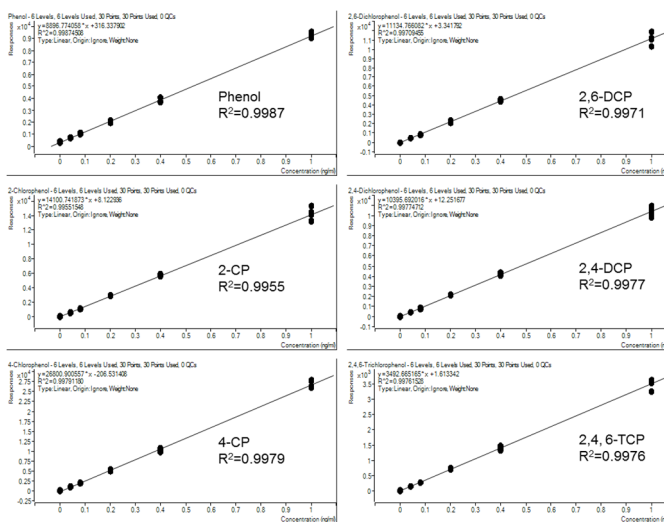


Fig.2 フェノール標準溶液の検量線

検量線の濃度範囲はブランク、0.04, 0.08, 0.2, 0.4, 1 ng/ml の6点で、 r^2 はいずれも 0.995 以上と良好でした。

4. 水道水への添加回収

Fig.3 に水道水に標準品を 0.08 ng/ml 及び 0.4 ng/ml になるように添加し、前処理したサンプルの MRM クロマトグラムを示しました。また、Table 2 に添加回収率、併行精度 ($n=5$) を示しました。

Table 2 フェノール類の添加回収率及び再現性

添加回収率及び再現性 基準値の約1/10									
化合物	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	平均値	標準偏差	RSD(%)	
フェノール	108.7	109.5	107.3	102.9	105.7	106.8	2.6	2.5	
2-クロロフェノール	101.7	105.0	100.0	100.0	104.5	102.2	2.4	2.3	
4-クロロフェノール	113.9	108.5	102.7	107.6	110.5	108.6	4.1	3.8	
2,4-ジクロロフェノール	99.2	106.6	105.9	105.6	106.2	104.7	3.1	3.0	
2,6-ジクロロフェノール	108.1	102.6	101.6	104.0	100.9	103.4	2.9	2.8	
2,4,6-トリクロロフェノール	109.0	112.7	95.2	100.0	94.9	102.4	8.1	7.9	

添加回収率及び再現性 基準値の約1/2									
化合物	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	平均値	標準偏差	RSD(%)	
フェノール	99.1	100.3	99.4	100.9	97.7	99.5	1.2	1.2	
2-クロロフェノール	100.1	101.2	95.9	100.2	103.7	100.2	2.8	2.8	
4-クロロフェノール	99.7	97.3	92.6	102.1	94.1	97.2	3.9	4.0	
2,4-ジクロロフェノール	102.4	94.5	94.1	105.1	93.3	97.9	5.5	5.6	
2,6-ジクロロフェノール	100.8	98.9	98.6	100.0	98.1	99.3	1.1	1.1	
2,4,6-トリクロロフェノール	98.7	102.3	108.7	99.3	107.7	103.3	4.7	4.5	

5. まとめ

Agilent 6470 を用いたフェノール類の LC/MS/MS 分析メソッドを作成しました。検査水濃度 0.08 ng/ml 及び 0.4 ng/ml になるように標準品を添加した検水の前処理を行い、添加回収率及び併行精度の評価を行いました。その結果、添加回収率及び併行精度は良好で本法は告示法に準拠した分析法として有効であることがわかりました。なお、SIM モードを用いた場合も同様な添加回収率、再現性を得ることができました。

【LC-MS-201610SM-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies